

THERMOPLASTIC RESIN FILM ROLL

Patent Number: JP 2-194924

Publication date: 1990-08-01

Inventor(s): ABE, Koichi, et al

Applicant(s): TORAY IND INC.

Application Number: JP 1989 0014647 1989 01 23

Abstract

PURPOSE: To contrive to level up the roll shape by a method wherein film roll is produced by winding an inert particle-containing laminated thermoplastic resin film under the state that specified roll hardness is obtained.

CONSTITUTION: The film roll concerned is biaxially oriented film consisting of a layer, which is made of an inert particle-containing thermoplastic resin A and at least on one side of which a layer made of thermoplastic resin B is provided. The ratio t/d of the thickness (t) of the layer made of the resin A to the mean particle diameter (d) of the inert particles in the layer made of the resin A lies within the range of 0.1-2. Further, the unevenness of the widthwise thickness of the layer made of the resin A is 50% or less. The roll hardness of film roll lies within the range of 81-97. As the thermoplastic resin A, any thermoplastic resin without limitation such as polyester, polyolefin, polyamide, polyphenylenesulfide or the like is used. More favorable roll shape results when the mean particle diameter (d) of inert particles in the thermoplastic resin A lies within the range of 0.007-2.5μm and the content of the inert particle lines within the range of 2-40wt.%. Crystalline polymer such as polyester, polyamide or the like is preferably used as the thermoplastic resin B.

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-194924

⑬ Int. Cl.[®]
 B 29 C 55/12
 B 32 B 27/40
 // B 29 L 9:00

識別記号 庁内整理番号
 7446-4F
 7016-4F
 4F

⑭ 公開 平成2年(1990)8月1日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 熟可塑性樹脂フィルムロール

⑯ 特願 平1-14647
 ⑰ 出願 平1(1989)1月23日

⑱ 発明者 阿部 晃一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発明者 岡崎 崑 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発明者 中島 彰二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

熟可塑性樹脂フィルムロール

2. 特許請求の範囲

(1) 不活性粒子を含有する熟可塑性樹脂Aよりなる層(A層)を熟可塑樹脂Bよりなる層(B層)の少なくとも片面に設けて構成される二軸配向フィルムが巻かれてなるフィルムロールであって、該A層の厚さtと該A層に含有される不活性粒子の平均粒径dの比、 t/d が0.1~2、該A層の幅方向厚さ班が50%以下、該フィルムロールの巻き硬度が81~97の範囲であることを特徴とする熟可塑性樹脂フィルムロール。

(2) 熟可塑性樹脂A、Bがともにポリエステルであることを特徴とする請求項(1)に記載の熟可塑性樹脂フィルムロール。

(3) 該A層の厚さが0.005~2μmの範囲であることを特徴とする請求項(1)または(2)に記載の熟可塑性樹脂フィルムロール。

(4) 熟可塑性樹脂Aが結晶性ポリエステルであ

り、かつ、該A層の表面の全反射ラマン結晶化指数が2.0cm⁻¹以下であることを特徴とする請求項(1)~(3)のいずれかに記載の熟可塑性樹脂フィルムロール。

(5) 熟可塑性樹脂Aが平均粒径0.007~2.5μmの不活性粒子を2~40重量%含有し、熟可塑性樹脂Bが平均粒径0.007~1μmの不活性粒子を0.001~0.15重量%含有することを特徴とする請求項(1)~(4)のいずれかに記載の熟可塑性樹脂フィルムロール。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は熟可塑性樹脂フィルムロールに関するものである。

[従来の技術]

熟可塑性樹脂フィルムロールとしては、フィルムの中心線平均粗さ(Ra)と巻き硬さの関係を特定範囲とした熟可塑性樹脂フィルムロールが知られている(例えば、特開昭57-193322号公報)。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、上記従来の熱可塑性樹脂フィルムロールは、経時に発生する「しわ」が完全には解消できず、この「しわ」のためフィルムの平滑性が劣り、例えば磁気記録媒体用ベースフィルムに用いた時の電磁変換特性、コンデンサー用に用いた時の電気特性が悪化するという問題点があった。

本発明はかかる問題点を改善し、経的な「しわ」の発生のない、すなわち、巻姿が良好な熱可塑性樹脂フィルムロールを提供することを課題とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記課題を解決するために、不活性粒子を含有する熱可塑性樹脂Aよりなる層(A層)を熱可塑樹脂Bよりなる層(B層)の少なくとも片面に設けて構成される二軸配向フィルムが巻かれてなるフィルムロールであって、該A層の厚さtと該A層に含有される不活性粒子の平均粒径dの比、 t/d が0.1~2、該A層の幅方向厚さ班が50%以下、該フィルムロールの巻き硬度が

81~97の範囲であることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルムロールをその骨子とする。

本発明を構成する熱可塑性樹脂Aはポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィドなど特に限定されることはないが、特に、ポリエステル、中でも、エチレンテレフタレート、エチレンα、β-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-1,1'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に巻姿がより一層良好となるので望ましい。また、本発明を構成する熱可塑性樹脂は結晶性である場合に巻姿がより一層良好となるのできわめて望ましい。ここでいう結晶性とはいわゆる非晶質ではないことを示すものであり、定量的には結晶化パラメータにおける冷結晶化温度Tccが検出され、かつ結晶化パラメータ ΔT_{cg} が150°C以下のものである。さらに、示差走査熱量計で測定された融解熱(融解エンタルピー変化)が7.5cal/g以上の結晶性を示す場合に巻姿がより一層良好

となるのできわめて望ましい。また、エチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、熱可塑性樹脂Aに他種の熱可塑性樹脂を混合しても良いし共重合ポリマを用いても良い。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は、粒径比(粒子の長径/短径)が1.0~1.3の粒子、特に、球形状の粒子の場合に巻姿がより一層良好となるので望ましい。

また、本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子はフィルム中での單一粒子指数が0.7以上、好ましくは0.9以上である場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

また、本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は相対標準偏差が0.6以下、好ましくは0.5以下の場合に巻姿がより一層良好となるので望ま

しい。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の種類は特に限定されないが、上記の好ましい粒子特性を満足するにはアルミナ珪酸塩、1次粒子が凝聚した状態のシリカ、内部折出粒子などは好ましくなく、コロイダルシリカに起因する実質的に球形のシリカ粒子、架橋高分子による粒子(たとえば架橋ポリスチレン)などがあるが、特に10重量%減量時温度(窒素中で熱重量分析装置島津TG-30Mを用いて測定。昇温速度20°C/分)が380°C以上になるまで架橋度を高くした架橋高分子粒子の場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。なお、コロイダルシリカに起因する球形シリカの場合にはアルコキシド法で製造された、ナトリウム含有量が少ない、実質的に球形のシリカの場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。しかしながら、その他の粒子、例えば炭酸カルシウム、二酸化チタン、アルミナ等の粒子でも熱可塑性樹脂A層の厚さtと平均粒径dの比の適切なコントロールにより十分使いこな

せるものである。

熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の平均粒径(直径) d は特に限定されないが、0.007~2.5 μm 、特に0.02~1 μm の範囲である場合に巻姿がより一層良好となるので望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の含有量は2~40重量%、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは4~15重量%である場合に巻姿がより一層良好となるので望ましい。

本発明を構成するフィルムは上記熱可塑性樹脂Aよりなる層(A層)を熱可塑性樹脂Bよりなる層(B層)の少なくとも片面に設け、二軸配向せしめたフィルムである。一軸あるいは無配向フィルムでは巻姿が不良となるので好ましくない。この配向の程度は特に限定されないが、高分子の分子配向の程度の目安であるヤング率が長手方向、幅方向ともに350 kg/mm²以上である場合に巻姿がより一層良好となるのできわめて望ましい。分子配向の程度の目安であるヤング率の上限は特に限定されないが、通常、1500 kg/m

阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドしてもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

熱可塑性樹脂Bのフィルム中には不活性粒子を含有している必要はないが、平均粒径が0.007~1 μm 、特に0.02~0.45 μm の不活性粒子が0.001~0.15重量%、特に0.005~0.05重量%含有されていると、巻姿がより一層良好となるので望ましい。含有する不活性粒子の種類は熱可塑性樹脂Aに望ましく用いられるものを使用することが望ましい。熱可塑性樹脂AとBに含有する粒子の種類、大きさは同じでも異なっていても良い。

上記熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの結晶化バラメータ ΔT_{cg} の差(A-B)は特に限定されないが、-30~+20 °Cの場合に、巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

また、本発明を構成するフィルムのA層の表面の全反射ラマン結晶化指数が20 cm⁻¹以下、好

m^2 程度が製造上の限界である。ここで熱可塑性樹脂AとBは同じ種類でも、異なるものでも良い。

熱可塑性樹脂Bとしては結晶性ポリマが望ましく、特に、結晶化バラメータ ΔT_{cg} が20~100 °Cの範囲の場合に巻姿がより一層良好となるので望ましい。具体例として、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィンが挙げられるが、ポリエステルの場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。また、ポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、エチレン α , β -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-1,4-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位、特にエチレンテレフタレートを主要構成成分とする場合に巻姿が特に良好となるので望ましい。ただし、本発明を阻害しない範囲内、望ましい結晶性を損なわない範囲内で、好ましくは5モル%以内であれば他成分が共重合されていてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂Bにも、本発明の目的を

ましくは18 cm⁻¹以下、さらに17 cm⁻¹以下の場合に巻姿がより一層良好となるのできわめて望ましい。

本発明を構成するフィルムのA層の表面の2次イオンマススペクトルによって測定される表層粒子濃度比は特に限定されないが、表層粒子濃度比が1/10以下、特に1/50以下である場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明を構成するフィルムのA層の厚さ t とA層に含有する不活性粒子の平均粒径 d の比、 t/d は0.1~2、好ましくは0.2~1.2、さらに好ましくは0.3~0.9の範囲であることが必要である。 t/d が上記の範囲より小さくても、逆に大きくても巻姿が不良となるので好ましくない。

本発明を構成するフィルムのA層の幅方向厚さ班は50%以下、好ましくは25%以下、さらに好ましくは20%以下である必要がある。幅方向厚さ班が上記の範囲より大きいと巻姿が不良となるので好ましくない。幅方向厚さ班の下限は特に

限定されないが、2%程度が製造上の限界である。

本発明を構成するフィルムのA層の厚さは0.005~2μm、好ましくは0.01~1μm、さらに好ましくは0.01~0.5μmである場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明を構成するフィルムのA層の表面の平均突起高さは5~500nm、好ましくは10~300nm、さらに好ましくは15~200nmの範囲である場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明を構成するフィルムのA層の表面の中心線平均粗さRaと最大高さRtの比、Rt/Raが9.0以下、特に8.5以下の場合に巻姿がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明は上記の積層フィルムをコア等に巻き上げていき、巻き上げ長さ3000m以上の必要長さまで巻いて本発明のフィルムロールができる。コアの材質は特に限定されず、紙、プラスチック等公知のものを用いることができる。また、外径は1~10インチ、特に2~8インチのもの

が好ましく用いられる。長さは80~2000m、特に80~1500mmのものが好ましく用いられる。

本発明のロールの巻き硬度は81~97、好ましくは82~96、さらに好ましくは85~95の範囲であることが必要である。巻硬度が上記の範囲より小さいと経時によって幅方向の巻じわが発生しやすく、逆に大きいと長手方向の巻じわが発生しやすいので好ましくない。

次に本発明フィルムロールの製造方法について説明する。

まず、熱可塑性樹脂Aに不活性粒子を含有せしめる方法としては、熱可塑性樹脂がポリエステルの場合には、ジオール成分であるエチレングリコールのスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールを所定のジカルボン酸成分と重合せしめるのが延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係を得るのに有効である。

また、不活性粒子のエチレングリコールのスラリーを140~200℃、特に180~200℃

の温度で30分~5時間、特に1~3時間熱処理する方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係のフィルムを得るのに有効である。

また熱可塑性樹脂（ポリエステルも含めて）に不活性粒子を含有せしめる方法として、粒子をエチレングリコール中で140~200℃、特に180~200℃の温度で30分~5時間、特に1~3時間熱処理した後、溶媒を水に置換したスラリーの形で熱可塑性樹脂と混合し、ペント方式の2軸押出機を用いて混練して熱可塑性樹脂に練り込む方法も、延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係のフィルムを得るのにきわめて有効である。

粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度マスターを作つておき、それを製膜時に不活性粒子を実質的に含有しない熱可塑性樹脂で希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

次に、不活性粒子を所定量含有する熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bのペレットを必要に応

じて乾燥したのち（A、Bは同種、異種どちらでもよい）、公知の溶融積層用押出装置に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、キャスティングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。すなわち、2または3台の押出し機、2または3層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて、熱可塑性樹脂A、Bを積層し、口金から2または3層のシートを押し出し、キャスティングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、熱可塑性樹脂Aのポリマ流路に、スタティックミキサー、ギャポンプを設置する方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、望ましい範囲の表層粒子濃度比のフィルムを得るのに有効である。また、合流ブロックとして矩形のフィードブロックを用いるのが本発明範囲の積層厚さ班を得るのにきわめて有効である。また、熱可塑性樹脂A側の押し出し機の溶融温度を、熱可塑性樹脂B側より、10~40℃高くすることが、延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、積層厚さ班、望ましい範囲の表層粒子濃

度比、全反射ラマン結晶化指数のフィルムを得るのに有效である。

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、総延伸倍率を3.5~6.5倍で行なう方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係のフィルムを得るのに有效である。長手方向延伸温度は熱可塑性樹脂の種類によって異なり一概には言えないが、通常、その1段目を50~130℃とし、2段目以降はそれより高くすることが本発明範囲の積層厚さ斑、本発明の望ましい範囲の表面粒子濃度比のフィルムを得るのに有效である。長手方向延伸速度は500~50000%/分の範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステンタを用いる方法が一般的である。延伸倍率は、3.0~5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は、1000

で除去し粒子を露出させる。処理条件はポリエスチルは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、粒子の画像(粒子によってできる光の濃淡)をイメージアナライザー(たとえばケンブリッジインストルメント製QTM900)に結び付け、観察箇所を変えて粒子数5000個以上で次の数値処理を行ない、それによって求めた数平均径Dを平均粒径とする。

$$D = \sum D_i / N$$

ここで、 D_i は粒子の円相当径、Nは個数である。

(2) 粒子の含有量

ポリエスチルは溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をポリエスチルから遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法の併用も有效である。

(3) 結晶化パラメータ ΔT_{cg} 、融解熱

パーキンエルマー社製のDSC(示差走査熱量計)II型を用いて測定した。DSCの測定条件は

~20000%/分、温度は80~160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170~200℃、特に170~190℃、時間は0.5~60秒の範囲が好適である。

次にこの二軸配向熱可塑性樹脂フィルムのミルロールを、センターワインドとサーフェイスワイド併用方式のスリッターにセットし、所定長さになるまで巻き上げて本発明の熱可塑性樹脂フィルムロールは完成する。巻硬度の調節はミルロールから製品ロールを巻取る時のスリッターにおいて、フィルムの張力とフィルムロールに接しているコンタクトロールの面圧をコントロールする方法が有効である。

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

(1) 粒子の平均粒径

フィルムからポリエスチルをプラズマ低温灰化処理法(たとえばヤマト科学製PR-503型)

次の通りである。すなわち、試料10mgをDSC装置にセットし、300℃の温度で5分間溶融した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を10℃/分で昇温し、ガラス転移点Tgを検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態からの結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度Tccとした。さらに昇温を続け、融解ピークから融解熱を求めた。ここでTccとTgの差(Tcc-Tg)を結晶化パラメータ ΔT_{cg} と定義する。

(4) 表面の分子配向(屈折率)

ナトリウムD線(589nm)を光源として、アッペル屈折率計を用いて測定した。マウント液にはヨウ化メチレンを用い、25℃、65%RHにて測定した。ポリマの二軸配向性は長手方向、幅方向、厚さ方向の屈折率をN₁、N₂、N₃とした時、(N₁-N₂)の絶対値が0.07以下、かつ、N₃/[(N₁+N₂)/2]が0.95以下であることをひとつの基準とする。また、レーザー型屈折率計を用いて屈折率を測定しても良い。さらに、この方法では測定が難しい場合は

全反射レーザーラマン法を用いることもできる。レーザー全反射ラマンの測定は、Jobin-Yvon社製 Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、例えばPETの場合では、 1615 cm^{-1} （ベンゼン環の骨格振動）と 1730 cm^{-1} （カルボニル基の伸縮振動）のバンド強度比の偏光測定比（YY/X X比など）。ここでYY：レーザーの偏光方向をYにしてYに対して平行なラマン光検出、XX：レーザーの偏光方向をXにしてXに対して平行なラマン光検出）が分子配向と対応することを利用できる。ポリマーの二軸配向性はラマン測定から得られたパラメータを長手方向、幅方向の屈折率に換算して、その絶対値、差などから判定できる。この場合の測定条件は次のとおりである。

①光源

アルゴンイオンレーザー（ 5145 Å ）

②試料のセッティング

フィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角（フィルム厚さ

方向との角度）は 60° とした。

③検出器

PM : RCA31034/Photon Counting System (Hamatsu C1230) (supply 1600V)

④測定条件

SLIT	$1000\mu\text{m}$
LASER	100mW
GATE TIME	1.0sec
SCAN SPEED	$12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$
SAMPLING INTERVAL	0.2 cm^{-1}
REPEAT TIME	6

(5) 全反射ラマン結晶化指数

Jobin-Yvon社製 Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、カルボニル基の伸縮振動である 1730 cm^{-1} の半価幅をもって表面の全反射ラマン結晶化指数とした。測定条件は次のとおりである。測定深さは、表面から $500\sim 1000$ オングストローム程度である。

①光源

アルゴンイオンレーザー（ 5145 Å ）

②試料のセッティング

レーザー偏光方向（S偏光）とフィルム長手方向が平行となるようにフィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角（フィルム厚さ方向との角度）は 60° とした。

③検出器

PM : RCA31034/Photon Counting System (Hamatsu C1230) (supply 1600V)

④測定条件

SLIT	$1000\mu\text{m}$
LASER	100mW
GATE TIME	1.0sec
SCAN SPEED	$12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$
SAMPLING INTERVAL	0.2 cm^{-1}
REPEAT TIME	6

(6) 表面突起の平均高さ

2検出器方式の走査型電子顕微鏡〔ESM-3200、エリオニクス（株）製〕と断面測定装置〔PMS-1、エリオニクス（株）製〕において

フィルム表面の平坦面の高さを0として走査した時の突起の高さ測定値を画像処理装置〔IBAS 2000、カールツァイス（株）製〕に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。次に、この表面突起画像で突起部分を2値化して得られた個々の突起の面積から円相当径を求めこれをその突起の平均径とする。また、この2値化された個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の高さとし、これを個々の突起について求める。この測定を場所をかえて500回繰返し、突起個数を求め、測定された全突起についてその高さの平均値を平均高さとした。また個々の突起の高さデータをもとに、高さ分布の標準偏差を求めた。また走査型電子顕微鏡の倍率は、 $1000\sim 8000$ 倍の間の値を選択する。なお、場合によっては、高精度光干渉式3次元表面解析装置（WYKO社製TOPO-3D、対物レンズ：40 ~ 200 倍、高解像度カメラ使用が有効）を用いて得られる高さ情報を上記SEMの値に読み替えて用いててもよい。

(7) 中心線平均表面粗さ R_a、最大高さ R_t
小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器 ET-1
0を用いて測定した。条件は下記のとおりであり、
20回の測定の平均値をもって値とした。

- ・触針先端半径 : 0.5 μm
- ・触針荷重 : 5 mg
- ・測定長 : 1 mm
- ・カットオフ値 : 0.08 mm

なお、R_a、R_tの定義は、たとえば、奈良治郎著「表面粗さの測定・評価法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

(8) ヤング率

JIS-Z-1702に規定された方法にしたがって、インストロンタイプの引っ張り試験機を用いて、25°C、65%RHにて測定した。

(9) 固有粘度 [η] (単位は dl/g)

オルソクロルフェノール中、25°Cで測定した溶液粘度から下記式から計算される値を用いる。
すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度}/\text{溶媒粘度}) - 1$ 、 C は溶媒 100 mlあたりの溶解ポリマ重量 (g/100 ml、通常 1.2) 、 K はハギンス定数 (0.343とする)。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

(10) 表層粒子濃度比

2次イオンマススペクトル (SIMS) を用いて、フィルム中の粒子に起因する元素の内のもっとも高濃度の元素とポリエチレンの炭素元素の濃度比を粒子濃度とし、厚さ方向の分析を行なう。SIMSによって測定される最表層粒子濃度 (深さ 0 の点) における粒子濃度 A とさらに深さ方向の分析を続けて得られる最高濃度 B の比、 A/B を表層濃度比と定義した。測定装置、条件は下記のとおりである。測定装置、条件は下記のとおりである。

① 測定装置

2次イオン質量分析装置 (SIMS)
西独、ATOMIKA 社製 A-DIDA3000

② 測定条件

・切片厚さ : 約 1000 オングストローム

(12) 粒径比

上記(1)の測定において個々の粒子の長径の平均値/短径の平均値の比である。

すなわち、下式で求められる。

$$\text{長径} = \sum D_{1i} / N$$

$$\text{短径} = \sum D_{2i} / N$$

D_{1i}、D_{2i} はそれぞれ個々の粒子の長径 (最大径)、短径 (最短径)、N は総個数である。

(13) 粒径の相対標準偏差

上記(1)の方法で測定された個々の突起径 D_i、平均径 D、粒子総数 N から計算される標準偏差 σ (= $\sqrt{1/N \sum (D_i - D)^2}$) を平均径 D で割った値 (σ/D) で表わした。

(14) 結晶化促進係数

上記(3)の方法で粒子を 1 重量 % 含有するポリエチレンの ΔT_{c g} (I)、およびこれから粒子を除去した同粘度のポリエチレンの ΔT_{c g} (II) を測定し、ΔT_{c g} (II) と ΔT_{c g} (I) の差 [ΔT_{c g} (II) - ΔT_{c g} (I)] をもつ

1 次イオン種 : O₂

1 次イオン加速電圧 : 12 kV

1 次イオン電流 : 200 nA

ラスター領域 : 400 μm

分析領域 : ゲート 30%

測定真空度 : 6.0 × 10⁻⁹ Torr

E-GUN : 0.5 kV - 3.0 A

(11) 単一粒子指数

フィルムの断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で写真観察し、粒子を検知する。観察倍率を 10000 倍程度にすれば、それ以上分けることができない 1 個の粒子が観察できる。粒子の占める全面積を A、その内 2 個以上の粒子が凝聚している凝集体の占める面積を B とした時、(A-B)/A をもって、单一粒子指数とする。TEM 条件は下記のとおりであり 1 視野面積 : 2 μm² の測定を場所を変えて、500 視野測定する。

・装置 : 日本電子製 JEM-1200 EX

・観察倍率 : 1000000 倍

・加速電圧 : 100 kV

て、結晶化促進係数とした。

(15) フィルムロールの巻き硬度

フィルムロールの外側から高分子計器(株)製のハードネステスター(タイプC)を押しあてて測定した。測定点はロールの軸方向に5点ずつ、円周方向に120°間隔で3か所、合計15点測定し、これらの値の算術平均値をもってフィルムロールの巻き硬度とした(ただし、フィルムロール両端部の10mmずつは除いた全幅を5等分して各等分の中央部を測定した)。

(16) 巷姿

フィルムロールを温度40℃、湿度80%RHの雰囲気で30日間放置した後、ロールを観察し、しわ(長手、幅方向)の発生状態をチェックした。

(17) 熱可塑性樹脂A層の積層厚さ

2次イオンマススペクトル(SIMS)を用いて、熱可塑性樹脂A層中の粒子に起因する元素の内のもっとも高濃度の元素とポリエチレンの炭素元素の濃度比を粒子濃度とし、熱可塑性樹脂A層の表面から厚さ方向の分析を行なう。SIMSに

ロールの幅方向にフィルムの積層厚さを測定し、その最大値と最小値の差aを平均値bで割った値、 a/b 、に100を乗じた値(%)を幅方向厚さ斑とした。ただし、フィルムロール両端部の10mmずつは除いた全幅を20等分して各等分の中央部を測定した

[実施例]

本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1~6、比較例1~6

平均粒径の異なる各種粒子を含有する水スラリーを調製し粒子濃度を40重量%に調節した。このスラリーをベント方式の2軸混練押出機を用いて各種熱可塑性樹脂に分散、含有せしめた。この高濃度マスタペレットと実質的に不活性粒子を含有しない熱可塑性樹脂とを混合し熱可塑性樹脂Aの粒子含有量を調節した。熱可塑性樹脂Aを押出機1に供給し310℃で溶融し、さらに、熱可塑性樹脂Bを押出機2に供給、280℃で溶融し、これらのポリマを矩形の合流ブロック(フィードブロック)で合流積層し、静電印加キャスト法を

よって測定される粒子濃度が最高値となる点A、さらに深さ方向の分析を統けて粒子濃度が最高値の1/2になる点の深さBを検知し(B>A)、この深さBをもって熱可塑性樹脂A層の積層厚さとした。測定装置、条件は下記のとおりである。

① 測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS)

西独、ATOMIKA社製 A-DIDA3000

② 測定条件

1次イオン種: O₂⁺

1次イオン加速電圧: 12kV

1次イオン電流: 200nA

ラスター領域: 400μm□

分析領域: ゲート30%

測定真空度: 6.0×10⁻⁹Torr

E-GUN: 0.5kV-3.0A

なお、上記SIMSの測定が難しい場合には薄膜段差測定器、干渉法など公知の方法によっても積層厚さは測定できる。

(18) 热可塑性樹脂A層の幅方向厚さ斑

用いて表面温度30℃のキャスティング・ドラムに巻きつけて冷却固化し、2層構造の未延伸フィルムを作った。この時丸型のピノールを使用したり、A、B層の溶融粘度に差をつけたり、押し出し条件を変更したりして積層厚さ斑の異なるフィルムを作った。また、それぞれの押出機の吐出量を調節し熱可塑性樹脂Aよりなる層(A層)の厚さを調節した。この未延伸フィルムを温度80℃にて長手方向に4.5倍延伸した。この延伸は2組ずつのロールの周速差で、3段階で行なった。この一軸延伸フィルムをステンタを用いて延伸速度2000%/分で100℃で幅方向に4.0倍延伸し、定長下で、200℃にて5秒間熱処理し、総厚さ1.5μm、A層厚さの異なる二軸配向積層フィルムを得た。なお、比較のために厚さ1.5μmの単層の二軸配向フィルムも作った。

これらのフィルムのミルロールをセンターワインドとサーフェースワインド併用方式のスリッターにセットし、1m幅にスリットして、外径6インチのプラスチックコアに長さ6000m巻き上

げた。さらに、スリット条件を変更して、フィルムロールの巻き硬度が異なるものを作った。

これらのフィルムロールの本発明のパラメータ、巻姿は第1表に示したとおりであり、本発明パラメータが本範囲内の場合は巻姿が良好であったが、そうでない場合は巻姿は不良であった。

実施例7

実施例1に用いた熱可塑性樹脂A、Bの原料を用いて、矩形の3層積層用フィードブロックを用いてA/B/Aの3層フィルムを作り同様にしてフィルムロールを作った。このフィルムロールの本発明のパラメータは本発明範囲であり、巻姿は良好であった（第1表）。

実施例8、9

熱可塑性樹脂A、Bの種類を変更して二軸配向フィルム（2層構造）を作り、これらのフィルムを巻き上げてフィルムロールを作った。これらのフィルムロールの本発明のパラメータは本発明範囲であり、巻姿は良好であった（第1表）。

【発明の効果】

本発明は、製法の工夫により、不活性粒子を含有する特殊な積層熱可塑性樹脂フィルムを特定の巻き硬度で巻き上げたフィルムロールとしたので巻姿のレベルを従来よりはるかに向上できたものである。本発明フィルムロールの用途は特に限定されないが、経時変化で発生したフィルムのわずかなしわが加工工程上、製品性能上特に問題となる磁気記録媒体用、特に磁気テープ用として特に有用である。

また、本発明は製膜工程内で、コーティングなどの操作なしで直接複合積層によって作ったフィルムのロールであり、製膜工程中あるいはその後のコーティングによって作られる積層フィルムのロールに比べて巻姿そのものが優れているばかりではなく、フィルムのプロッキングや経時変化による摩擦係数の変化もないため有利であり、しかもコスト面、品質の安定性などにおいて有利であるものである。

第1表

	熱可塑性樹脂A中の粒子			熱可塑性樹脂A のフィルム厚さ <i>t</i> (μm)	<i>t</i> / <i>d</i> 比 熱可塑性樹脂A <i>t</i> : 平均値	幅方向厚さ比 (%)	ロールの巻き硬度	巻姿
	平均粒径 <i>d</i> (μm)	含有量 (重量%)	種類					
実施例1	0.3	6	聚丙烯 ポリ スチレン	0.27	0.9	1.5	91	良好
実施例2	0.15	5	コロイダル シリカ	0.1	0.67	1.0	88	良好
実施例3	0.08	10	同上	0.04	0.5	1.2	94	良好
実施例4	0.3	10	二酸化チタン (ルチル型)	0.1	0.33	1.8	92	良好
実施例5	0.03	12	コロイダル シリカ	0.02	0.67	1.5	88	良好
実施例6	0.45	15	同上	0.4	0.89	1.0	90	良好
比較例1	0.3	10	同上	0.02	0.07	1.8	92	不良
比較例2	0.15	6	同上	0.5	3.3	1.6	88	不良
比較例3	0.3	6	聚丙烯 ポリ スチレン	0.27	0.9	5.5	88	不良
比較例4	0.3	6	同上	0.27	0.9	1.6	75	不良
比較例5	0.3	6	コロイダル シリカ	0.27	0.9	1.7	99	不良
比較例6	0.15	0.3	同上	1.5	單層フィルム	1.5	88	不良
実施例7*	0.3	6	聚丙烯 ポリ スチレン	0.27 (片側)	0.9	1.5	88	良好
実施例8**	0.3	6	コロイダル シリカ	0.27	0.9	1.5	91	良好
実施例9***	0.15	10	同上	0.1	0.67	1.2	88	良好

* 実施例7はA/B/Aの3層フィルムである

** 実施例8は熱可塑性樹脂A、Bがポリフェニレンスルフィド

*** 実施例9は熱可塑性樹脂Aがポリエチレン-2、6-ナフタレート、Bがポリエチレンテレフタレート